

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Juli 2004 (22.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/060943 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 257/02**, (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/014873** (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Dezember 2003 (24.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 103 00 460.2 7. Januar 2003 (07.01.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMIDT-THÜMMES, Jürgen [DE/DE]**; Mainstr.7, 67141 Neuhofen (DE). **HARTMANN, Jürgen [DE/DE]**; Dudelsackstr.42, 67227 Frankenthal (DE). **TSCHANG, Chung-Ji [DE/DE]**; In der Fürth 3, 67098 Bad Dürkheim (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING STABLE AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS BASED ON CONJUGATED ALIPHATIC DIENES AND VINYL AROMATIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG STABILER WÄSSRIGER POLYMERISATDISPERSIONEN AUF BASIS VON KONJUGIERTEN ALIPHATISCHEN DIENEN UND VINYLAROMATISCHEN VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a stable aqueous copolymer dispersion by the radically initiated aqueous emulsion polymerization of: a) 19.9 to 80 parts by weight of conjugated aliphatic dienes [monomers a)]; b) 19.9 to 80 parts by weight of vinyl aromatic compounds [monomers b)]; c) 0.1 to 10 parts by weight of ethylenically unsaturated carboxylic acids and/or of dicarboxylic acids [monomers c)], d) 0 to 20 parts by weight of ethylenically unsaturated carboxylic acid nitriles [monomers d)] and; e) 0 to 20 parts by weight of copolymerizable compounds [monomers e)] that differ from monomers b), whereby the total quantity of ethylenically unsaturated monomers a) to e) adds up to 100 parts by weight. The radically initiated aqueous emulsion polymerization is carried out in the presence of water and of 0.1 to 5 parts by weight of emulsifiers, with regard to the total quantity of monomers, whereby: f) sulfuric acid half-esters of ethoxylated fatty acid alcohols and/or; g) salts of esters and of half-esters of alkyl polyoxyethylene sulfosuccinates are used as emulsifiers. 15 to 85 parts by weight of the total used emulsifiers are added during the time in which up to 40 % of the total conversion of monomers a) to e) is achieved, and 1 to 50 % of the carboxylic acid groups underlying monomers c) are neutralized by adding base.

WO 2004/060943 A1

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen wässrigen Copolymerisatdispersion durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von a) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen konjugierter aliphatischer Diene [Monomere a)], b) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen vinylaromatischer Verbindungen [Monomere b)], c) 0,1 bis 10 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren [Monomere c)], d) 0 bis 20 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Carbonsäurenitrile [Monomere d)] sowie e) 0 bis 20 Gew.-Teilen sich von Monomeren b) unterscheidenden copolymerisierbarer Verbindungen [Monomere e)], wobei die Gesamtmenge der ethylenisch ungesättigten Monomeren a) bis e) 100 Gew.-Teile beträgt, in Gegenwart von Wasser und 0,1 bis 5 Gew.-Teilen Emulgatoren, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, wobei als Emulgatoren f) Schwefelsäurehalbester ethoxylierter Fettsäurealkohole und/oder g) Salze von Estern und Halbestern von Alkylpolyoxyethylen-sulfosuccinaten eingesetzt werden, wobei 15 bis 85 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Emulgatoren innerhalb der Zeit zugegeben werden, in der bis zu 40 % des Gesamtumsatzes der Monomeren a) bis e) erreicht ist, und wobei 1 bis 50 % der der Monomeren c) zugrundeliegenden Carbonsäuregruppen durch Zusatz von Base neutralisiert werden.



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung stabiler wässriger Polymerisatdispersionen auf Basis von konjugierten aliphatischen Dienen und vinylaromatischen Verbindungen

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen wässrigen Copolymerisatdispersion durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von

a) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen	konjugierter aliphatischer Diene [Monomere a]),
b) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen	vinylaromatischer Verbindungen [Monomere b]),
c) 0,1 bis 10 Gew.-Teilen	ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren [Monomere c]),
d) 0 bis 20 Gew.-Teilen	ethylenisch ungesättigter Carbonsäurenitrile [Monomere d])

sowie

e) 0 bis 20 Gew.-Teilen	sich von Monomeren b) unterscheidenden copolymerisierbarer Verbindungen [Monomere e]),
-------------------------	--

wobei die Gesamtmenge der ethylenisch ungesättigten Monomeren a) bis e) 100 Gew.-Teile beträgt, in Gegenwart von Wasser und 0,1 bis 5 Gew.-Teilen Emulgatoren, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, wobei als Emulgatoren

f) Schwefelsäurehalbester ethoxylierter Fettsäurealkohole und/oder
g) Salze von Estern und Halbestern von Alkylpolyoxyethylensulfosuccinaten

eingesetzt werden, wobei 15 bis 85 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Emulgatoren innerhalb der Zeit zugegeben werden, in der bis zu 40 % des Gesamtumsatzes der Monomeren a) bis e) erreicht ist, und wobei 1 bis 50 % der der Monomeren c) zugrundeliegenden Carbonsäuregruppen durch Zusatz von Base neutralisiert werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilneutralisation der Monomeren c) vor der Polymerisation erfolgt.

EP-B 819708 offenbart wässrige Copolymerisatdispersionen auf Basis von konjugierten aliphatischen Dienen und vinylaromatischen Verbindungen, welche eine gute Stabilität gegenüber mehrwertigen Ionen, beispielsweise Kalzium-Ionen, besonders bei hohen Temperaturen und unter Einwirkung von Scherkräften aufweisen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Kennzeichnend für das Herstellverfahren ist, dass spezielle Emulgatoren verwendet und diese dem Polymerisationsgemisch nach einem definierten Zugabeprofil zugegeben werden sowie eine Teilneutralisation der ebenfalls einpolymerisierten ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren während der Polymerisationsreaktion erfolgt. Nachteilig an diesem Verfahren

ist, dass die erhaltenen Copolymeriatdispersionen Koagulatgehalte aufweisen, welche die Anwendung der wässrigen Copolymerisatdispersionen in verschiedenen Anwendungsgebieten stören und daher in kosten- und zeitaufwendigen Filtrationen abgetrennt werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Herstellverfahrens für wässrige Copolymerisatdispersionen auf Basis von konjugierten aliphatischen Dienen und vinylaromatischen Verbindungen, welches entsprechende wässrige Copolymerisatdispersionen mit niedrigeren Koagulatgehalten zur Verfügung stellt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Aufgabe durch das eingangs definierte Verfahren gelöst wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden zur Herstellung der wässrigen Copolymerisatdispersionen häufig

25 bis 70 Gew.-Teile	Monomere a),
25 bis 70 Gew.-Teile	Monomere b),
0,1 bis 8 Gew.-Teile	Monomere c),
0 bis 15 Gew.-Teile	Monomere d) sowie
0 bis 15 Gew.-Teile	Monomere e)

und oft

25 bis 60 Gew.-Teile	Monomere a),
25 bis 70 Gew.-Teile	Monomere b),
1 bis 5 Gew.-Teile	Monomere c),
0 bis 10 Gew.-Teile	Monomere d) sowie
0 bis 10 Gew.-Teile	Monomere e)

eingesetzt.

Als konjugierte aliphatische Diene [Monomere a)] kommen bevorzugt Butadien, Isopren, Penta- dien-1,3, Dimethylbutadien und/oder Cyclopentadien in Frage. Als vinylaromatische Verbindungen [Monomere b)] werden insbesondere genannt Styrol, α -Methylstyrol und/oder Vinyltoluol. Als ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren [Monomere c)] werden bevorzugt eingesetzt 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure. Bevorzugt werden als ethylenisch ungesättigte Carbonsäurenitrile genannt Acrylnitril und/oder Methacrylnitril [Monomere d)] und als copolymerisierbare Vinylverbindungen [Monomere e)], Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, in denen die Alkylgruppe 22 oder weniger Kohlenstoffatome enthält, beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat sowie Allylester gesättigter Monocarbonsäuren, Vinylester, Vinylether, Vinylketone, Dialkylester ungesättigter Dicarbonsäuren, Vinylacetat und/oder Vinylpyridin, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid.

Die Emulgatoren werden erfindungsgemäß bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 4,5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der obengenannten Monomere a) bis e), eingesetzt. Als Emulgatoren eignen sich erfindungsgemäß insbesondere Schwefelsäurehalbester ethoxylierter Fettalkohole, die aus einem geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen bestehen, der über eine Ethergruppe mit einer Poly- oder Oligoethylenoxysequenz verknüpft ist und deren Endgruppen aus einem Sulfatrest bestehen. Als Poly- oder Oligoethylenoxysequenzen kommen dabei Ethylenoxidoligomere in Frage mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 30 Ethylenoxideinheiten, bevorzugt 2 bis 7 Ethylenoxideinheiten.

Besonders bevorzugt werden als Fettalkoholethersulfate solche genannt, die als Fettalkohol einen C₈-C₁₈-Alkylrest enthalten, z.B. Capryl-, Caprin-, Lauryl-, Myristyl-, Olein- oder Elaidinalkohol. Besonders bevorzugt sind Laurylolioethylenoxysulfat, Palmitylolioethylenoxysulfat, Stearylolioethylenoxysulfat und Oleylolioethylenoxysulfat, wobei die Oligoethylenoxysequenz besonders bevorzugt aus 2 bis 7 Ethylenoxideinheiten besteht.

Als Fettalkohol kann dabei sowohl die reine Ausgangsverbindung oder aber auch die häufig bei den synthetischen Fettalkoholen anfallenden Gemische homologer und isomerer Alkylreste, z.B. ein Gemisch aus C₁₂- und C₁₃-Fettalkoholen eingesetzt werden. Typischerweise drückt der Ethoxylierungsgrad nur den Mittelwert einer Verteilung aus.

Die freie Säuregruppe des Sulfatrestes liegt üblicherweise neutralisiert als Ammonium- oder Alkalimetallsalz vor, die Neutralisation kann aber auch während der Dosierung durch die eingesetzte Base erfolgen.

Weiterhin können erfindungsgemäß als Emulgatoren Ester oder Halbester von Alkylpolyoxyethylenulfosuccinaten eingesetzt werden. Dabei ist die Sulfobernsteinsäure einfach oder doppelt mit Poly- oder Oligoethylenoxid mit 2 bis 30 Ethylenoxideinheiten, bevorzugt 2 bis 7 Ethylenoxideinheiten, insbesondere 2 bis 5 Ethylenoxideinheiten verestert, wobei die Endgruppe der genannten Ester und Halbester aus einem Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen bestehen, der geradkettig oder verzweigt ist. Als C₈-C₁₈-Kohlenstoff enthaltende Alkylreste werden insbesondere genannt: Capryl-, Caprin-, Lauryl-, Myristyl-, Stearyl- und Elaidinalkohol.

Die radikalisch wässrige Emulsionspolymerisation wird in einer dem Fachmann bekannten Weise durch wasserlösliche Radikalinitiatoren initiiert. Genannt werden insbesondere organische und/oder anorganische Peroxide, wie z.B. Alkalimetallperoxodisulfate und/oder Azoverbindungen oder kombinierte Systeme, die aus wenigstens einem Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, wie z.B. tert.-Butylhydroperoxid und das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure oder Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure, oder kombinierte Systeme, die darüber hinaus eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, enthalten, z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Natriummetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit und/oder Natriumdisulfit und anstelle von Was-

serstoffperoxid tert.-Butylhydroperoxid oder Alkalimetallperoxidsulfate und/oder Ammoniumperoxodisulfate eingesetzt werden. Anstelle eines wasserlöslichen Eisen(II)-salzes wird häufig eine Kombination aus wasserlöslichen Fe/V-Salzen benutzt. Das Initiatorsystem kann nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise zugesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Ganz besonders bevorzugt sind Peroxide, z.B. Alkalimetallperoxodisulfate, wie Natrium- oder Ammoniumperoxodisulfat. Die Zugabe der üblicherweise in Wasser gelösten Radikalinitiatoren in den Polymerisationsreaktor erfolgt in der Regel über einen separaten Zulauf.

Die günstigste Menge an wasserlöslichen Initiatoren kann leicht durch entsprechende Vorversuche ermittelt werden. Üblicherweise werden die wasserlöslichen Initiatoren in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der zu polymerisierenden Monomeren zugegeben.

Darüber hinaus können für die erfindungsgemäße Emulsionspolymerisation noch die bekannten Molekulargewichtsregler, wie Mercaptoverbindungen, wie z.B. tertiäres Dodecylmercaptan oder dimeres α-Methylstyrol, zugegeben werden. Zusätzlich können noch weitere Hilfsmittel wie Komplexierungsmittel, beispielsweise Ethyldiamintetraessigsäure-Na-Salz (EDTA-Na) z.B. für störende Metallionen, Inhibitoren, z.B. Hydrochinonmonomethylether oder Schaumämpfer der Emulsionspolymerisation zugegeben werden. Die Molekulargewichtsregler und die Hilfsmittel sind bekannt und beispielsweise beschrieben in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/1, S. 297 ff., 1961, Stuttgart.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß wässrigen Dispersionen ist es wesentlich, dass 15 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 85 Gew.-%, der insgesamt eingesetzten Emulgatoren innerhalb der Zeit dem Reaktionsgemisch zugegeben werden, in der bis zu 40 %, bevorzugt 35 % des Gesamtumsatzes der Einsatzkomponenten erreicht ist. Die Umsatzrate der Einsatzkomponenten kann leicht durch eine Bestimmung des Feststoffgehaltes der Dispersion mittels einer Ein dampfprobe bzw. mittels reaktionscalorimetrischer Messungen bestimmt werden.

In einer besondere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Emulsionspolymerisation zur Herstellung der wässrigen Dispersion von Copolymerisaten kann es von Vorteil sein, bis zu 15 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Menge an Emulgatoren gleich zu Beginn der Polymerisation dem Reaktionsgemisch zuzugeben und die restliche Menge, d.h. bis zu 85 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Emulgatoren dann innerhalb der Zeit zuzugeben, in der bis zu 40 % des Gesamtumsatzes der Einsatzkomponenten erreicht ist.

Die Dosierrate der Emulgatoren während der Emulsionspolymerisation ist auch abhängig von der angestrebten Teilchengröße der Endpolymere und von der Reaktionsgeschwindigkeit und kann leicht durch einige Vorversuche ermittelt werden. Das Optimum wird dabei durch eine minimale Menge an Ausscheidungen (Koagulat) während der Polymerisation, das Erzielen der gewünschten Endteilchengröße und -verteilung und das Maximum der Stabilität der resultierenden Polymerdispersion gegenüber mehrwertigen Ionen bestimmt.

Die restliche Menge an Emulgatoren, d.h. 85 bis 15 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Emulgatoren, kann während der verbleibenden Zeit der Polymerisation dem Reaktionsgemisch zudosiert oder nach Beendigung der Polymerisation der Dispersion zugesetzt werden.

Weiterhin entscheidend für die angestrebten Eigenschaften der wässrigen Dispersion von Copolymerisaten ist die 1 bis 50 %ige Neutralisation der zur Polymerisation eingesetzten copolymerisierbaren Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren [Monomere c)]. Bevorzugt werden 5 bis 45 % der der zugrundeliegenden Carbonsäuregruppen mit Basen neutralisiert.

Als Basen eignen sich insbesondere wässrige Lösungen von Alkalimetallociden oder -hydroxiden, ganz besonders bevorzugt wässrige Ammoniumhydroxid-, Natriumhydroxid- oder Kaliumhydroxidlösungen.

Verfahrenswesentlich ist, dass die Teilneutralisation der den Monomeren c) zugrundeliegenden Carbonsäuregruppen vor der eigentlichen Polymerisationsreaktion erfolgt. Dies erfolgt beispielsweise dergestalt, dass die Carbonsäuremonomeren c) in einem separaten Behälter mit der entsprechenden Menge an Base teilneutralisiert und erst dann der Polymerisation zugeführt werden.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die Komponenten a) bis g) dem Polymerisationsreaktor während der Polymerisation über eine gemeinsame Zuführleitung zugeführt werden. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dabei die Komponenten a) bis g) und wenigstens eine Teilmenge des Wassers während der Zufuhr mittels einer Mischvorrichtung zu einer Emulsion gemischt, wobei die Monomeren c) in der teilneutralisierten Form eingesetzt werden.

Als Mischvorrichtung können in dem erfindungsgemäßen Verfahren einer oder auch mehrere Mischer verwendet werden, wobei es sich um Mischer gleicher oder verschiedener Bauart handeln kann, die in beliebiger Reihenfolge, Anordnung und Kombination verwendet werden, wie z.B. Reihenordnung aller Mischer, Kombination aus Parallel- und Reihenordnung oder Parallelanordnung aller Mischer. Werden mehrere Mischer verwendet, so ist die Reihenordnung bevorzugt.

Geeignete Mischer sind insbesondere dynamische Mischer, deren Mischorgane bewegliche Teile enthalten und statische Mischer, d.h. Mischorgane ohne bewegte Teile im Inneren, die insbesondere nach dem Inline-Prinzip arbeiten.

Geeignete Mischer werden z.B. in A. Echte, Handbuch der technischen Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, S. 104 ff. (1993) beschrieben.

Geeignete dynamische Inline-Mischer sind z.B. die in ZFL-Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie und -Verfahrenstechnik (1982) 33(3), S. 139 ff. beschriebenen Kratzwärmetauscher, nach dem

Rotor-Stator-Prinzip arbeitende Zerkleinerungsmaschinen wie z.B. Zahnkranzdispergiermaschinen, Kolloid- und Korundscheibenmühlen sowie Hochdruck- und Ultraschallhomogenisatoren.

Geeignete dynamische Inline-Mischer sind weiterhin Rohrdurchlaufmischer.

Geeignete statische Inline-Mischer sind z.B. die in ZFL-Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie und -Verfahrenstechnik (1982) 33(3) S. 139 ff. beschrieben, wie z.B. Ross-ISG-Mischer, bei denen der Fluidstrom durch Einbauten mit Bohrungen geführt wird, die ihn in Teilströme zerlegen, die anschließend seitlich versetzt und in anderer Reihenfolge wieder zusammengeführt werden, oder statische Mischer, die mehrere gleichartige, feststehende Mischelemente umfassen, die - jeweils um 90° versetzt - hintereinander in ein Rohr oder einen Kanal eingebaut sind (z.B. Kenics-, Sulzer SMV- und Sulzer SMX-Mischer).

Weitere geeignete statische Inline-Mischer sind Scherspaltmischer, wie die in der EP-B-101 007 beschriebenen Strahldispersatoren.

Weitere geeignete Mischer sind auch Vorrichtungen zur Inline-Emulgierung, wie Membranen, Jet-Mischer, Mischedüsen und gekrümmte, rohrförmige Vorrichtungen mit im wesentlichen kreisförmigem oder ellipsoidem Querschnitt.

Vorzugsweise wird als Mischvorrichtung mindestens ein Inline-Mischer verwendet, der zweckmäßigerweise in der Zuführleitung unmittelbar vor dem Reaktionsgefäß angebracht ist.

Insbesondere bevorzugt umfaßt die Mischvorrichtung einen dynamischen Mischer, einen statischen Mischer und/oder eine Mischedüse. Werden zwei Mischer verwendet, so sind diese in Reihe geschaltet. Als dynamischer Mischer wird dabei vorzugsweise ein Rohrdurchlaufmischer oder eine Zahnkranzdispergiermaschine, z.B. vom Typ Megatron der Fa. Kinematica verwendet.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Komponenten a) bis g) und wenigstens eine Teilmenge des Wassers während der Zufuhr mittels einer Mischvorrichtung zu einer Emulsion gemischt, wobei jedoch wenigstens eine Teilmenge der zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderlichen Base in die gemeinsame Zuführleitung eindosiert wird. Dabei ist es besonders günstig, wenn wenigstens eine Teilmenge der zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderlichen Base in Strömungsrichtung vor der Mischvorrichtung in die gemeinsame Zuführleitung eindosiert wird. Häufig wird ≥ 50 Gew.-%, ≥ 60 Gew.-%, ≥ 70 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-%, ≥ 90 Gew.-% oder sogar die Gesamtmenge der zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderlichen Base in Strömungsrichtung vor der Mischvorrichtung in die gemeinsame Zuführleitung eindosiert.

Vorteilhaft werden die Mengenströme der Einzelkomponenten a) bis g), die zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderliche Base sowie das zur Ausbildung einer wässrigen Emulsion benötigte Wasser und gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe mengengeregelt der Zuführleitung in Strömungsrichtung vor der Mischvorrichtung zugeführt. Insbesondere durch diese separaten Mengenregelungen der Einzelströme kann das für das erfindungsgemäße Herstellverfahren

spezifische Anforderungsprofil, hinsichtlich Emulgatormenge bei vorgegebenem Monomerenumsatz und Teilneutralisation der Monomeren c) in einfacher Weise realisiert werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation in Anwesenheit einer Polymersaat. Die Menge an Polymersaat beträgt 0,01 bis 2,0 Gew.-Teile, häufig 0,1 bis 1,5 Gew.-Teile und oft 0,1 bis 1,0 Gew.-Teile, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile der Gesamtmonomerenmenge.

Der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser der eingesetzten Polymersaat beträgt häufig ≤ 80 nm oder ≤ 60 nm und insbesondere ≤ 50 nm oder ≤ 40 nm. Die Bestimmung der gewichtsmittleren Teilchendurchmesser ist dem Fachmann bekannt und erfolgt beispielsweise über die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge. Unter gewichtsmittlerem Teilchendurchmesser wird in dieser Schrift der nach der Methode der Analytischen Ultrazentrifuge ermittelte gewichtsmittlere D_{w50} -Wert verstanden (vgl. hierzu S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, Seiten 147 bis 175).

Vorteilhaft ist es, wenn die verwendete Polymersaat monomodal ist und eine enge Teilchengrößenverteilung aufweist. Unter enger Teilchengrößenverteilung soll im Rahmen dieser Schrift verstanden werden, wenn das Verhältnis der nach der Methode der Analytischen Ultrazentrifuge ermittelten gewichtsmittleren Teilchendurchmesser D_{w50} und zahlenmittleren Teilchendurchmesser D_{N50} [D_{w50}/D_{N50}] $\leq 2,0$, bevorzugt $\leq 1,5$ und insbesondere bevorzugt $\leq 1,2$ oder $\leq 1,1$ ist.

Üblicherweise wird die Polymersaat in Form einer wässrigen Polymerdispersion eingesetzt. Die vorgenannten Mengenangaben beziehen sich dabei auf den Polymerfeststoffanteil der wässrigen Polymersaatdispersion; sie sind daher als Gew.-Teile Polymersatfeststoff, bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomere angegeben.

Die Herstellung einer Polymersaat ist dem Fachmann bekannt und erfolgt üblicherweise dergestalt, dass eine relativ kleine Menge an Monomeren sowie eine relativ große Menge an Emulgatoren gemeinsam mit entionisiertem Wasser in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und bei Reaktionstemperatur eine ausreichende Menge an Polymerisationsinitiator zugegeben wird.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird eine Polymersaat mit einer Glasübergangstemperatur ≥ 50 °C, häufig ≥ 60 °C oder ≥ 70 °C und oft ≥ 80 °C oder ≥ 90 °C eingesetzt. Insbesondere bevorzugt ist eine Polystyrol- oder eine Polymethylmethacrylat-Polymersaat.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Gesamt- oder eine Teilmenge der Polymersaat im Polymerisationsreaktor vorgelegt und die gegebenenfalls verbliebene Restmenge im Laufe der Emulsionspolymerisation zugegeben werden. Oft wird die Gesamtmenge an Polymersaat vor Initiierung der Polymerisation im Polymerisationsreaktor vorgelegt.

In einer weiteren Ausführungsform werden wenigstens eine Teilmenge des Wassers und gegebenenfalls Teilmengen einer oder mehrerer der Komponenten a) bis g) sowie Teil- oder Gesamt Mengen einer Polymersaat und weiterer üblicher Zusatzstoffe im Polymerisationsreaktor vorgelegt und anschließend die Polymerisation initiiert. Die Zufuhr der gegebenenfalls verbliebenen Restmengen dieser Komponenten beziehungsweise deren Gesamt Mengen in den Polymerisationsreaktor erfolgt nach Initiierung der radikalischen Polymerisation, vorzugsweise in die Flüssigphase des Reaktionsgemisches. Hierfür ist es unerheblich, ob die Zufuhr über eine getauchte Zuführleitung erfolgt, deren Auslassöffnung innerhalb der Flüssigphase angeordnet ist, oder ob eine Öffnung des Polymerisationsreaktors im Bereich der Flüssigphase, wie beispielsweise im unteren Bereich der Reaktorwand oder am Reaktorboden, für die Zufuhr verwendet wird.

Wesentlich ist, dass die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation unter Inertgasatmosphäre, beispielsweise Stickstoff oder Argon erfolgt.

Polymerisationsdruck und Polymerisationstemperatur sind dagegen von eher untergeordneter Bedeutung. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 60 bis 100 °C.

Nach Beendigung des eigentlichen Polymerisationsverfahrens wird vorzugsweise noch einige Stunden unter Aufrechterhaltung der Polymerisationstemperatur nachgerührt. Daran können sich übliche Maßnahmen zur Restmonomerenentfernung, zur Einstellung des pH-Wertes oder sonstige Methoden zur Endeinstellung bestimmter Eigenschaften anschließen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Gesamtmenge an entionisiertem Wasser wird derart bemessen, dass die erhaltene wässrige Copolymerisatdispersion einen Polymerisatfeststoffgehalt ≥ 30 und ≤ 70 Gew.-%, häufig ≥ 35 und ≤ 65 Gew.-% und oft ≥ 40 und ≤ 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die wässrige Copolymerisatdispersion aufweist.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind stabile wässrige Copolymerisatdispersionen auf Basis von konjugierten aliphatischen Dienen und vinylaromatischen Verbindungen zugänglich, welche einen deutlich reduzierten Koagulatgehalt aufweisen. Dadurch werden Produktverluste durch Koagulatbildung reduziert sowie gleichzeitig die Filtrationszeiten verkürzt und die entsprechenden Filterstandzeiten bei der Koagulatabtrennung erhöht.

Beispiele

Analytik

Die Feststoffgehalte wurden bestimmt, indem eine aliquote Menge 6 Stunden bei 140 °C in einem Trockenschrank getrocknet wurde. Es wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt. Der in den jeweiligen Beispielen angegebene Wert stellt den Mittelwert der beiden Messergebnisse dar.

Die Teilchengrößen der Polymersaat wurden nach der Methode der Analytischen Ultrazentrifuge (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie, Bd. 185 (1984) Seiten 1025 bis 1039) bestimmt.

Der mittlere Teilchendurchmesser der Copolymerisatteilchen wurde generell durch dynamische Lichtstreuung an einer 0,005 bis 0,01 gewichtsprozentigen wässrigen Dispersion bei 23 °C mittels eines Autosizer IIC der Fa. Malvern Instruments, England, ermittelt. Angegeben wird der mittlere Durchmesser der Kumulantenauswertung (cumulant z-average) der gemessenen Auto-korrelationsfunktion (ISO-Norm 13321).

Die Feinkoagulatgehalte wurden aus der Bestimmung des Siebrückstandes ermittelt, wobei in Abänderung von DIN 53786 jeweils 1 kg der wässrigen Polymerisatdispersion über ein Sieb der Maschenweite 10 µm filtriert wurden. Der Siebrückstand wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen, dann 5 Stunden bei 80 °C getrocknet und danach gewogen. Die Angaben erfolgen in Gewichtsteilen Feinkoagulat, bezogen auf eine Million Gewichtsteile wässrige Copolymerisatdispersion (ppm). Es wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt. Der in den jeweiligen Beispielen angegebene Wert stellt den Mittelwert der beiden Messergebnisse dar.

Beispiel 1

In einem 150 l Polymerisationsreaktor mit MIG-Rührer wurden bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur)

13,680 kg	entionisiertes Wasser,
0,003 kg	EDTA-Na-Salz (Triton® B, der Fa. BASF AG, Deutschland)
0,089 kg	einer 28 gew.-%igen wässrigen Lösung des Schwefelsäurehalbester eines ethoxylierten C ₁₂ -Fettalkohols (mittlerer Ethoxylierungsgrad 2 bis 3; Texapon® NSO der Fa. Cognis Deutschland GmbH & Co. KG)
2,12 kg	eines wässrigen Polymerlatex (hergestellt durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von Styrol; Polymerfeststoffgehalt 33 Gew.-%) mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser D _{w50} von 30 nm,
0,975 kg	Butadien sowie

5 Gew.-% der nachfolgend beschriebenen Zuläufe I und II

vorgelegt, unter Röhren (90 U/min) und Stickstoffatmosphäre auf 95 °C erhitzt. Bei Erreichen von 80 °C wurden dem Reaktionsgemisch 1,43 kg einer 7 gew.-% wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat zugegeben. Bei Erreichen von 95 °C wurden unter Röhren und Beibehaltung der Reaktionstemperatur gleichzeitig beginnend, die Restmengen der Zuläufe I und II sowie die Gesamtmengen der Zuläufe III und IV innerhalb zweieinhalb Stunden mit gleichbleibenden Zulaufströmen zudosiert, wobei der Druck am Ende des Zulaufs auf 9,1 bar (abs.) betrug. Dabei wurden die Zuläufe I, II und III dem Polymerisationsreaktor am Boden über eine gemeinsame Zuführleitung zugeführt. Unmittelbar vor dem Eintritt der Zuführleitung in den Polymerisationsreaktor befand sich ein Megatron-Mischer (Modell MT 36-48 Dex-DW der Fa. Kinematic Inc.), welcher bei 5000 U/min betrieben wurde. Zulauf IV erfolgte über eine separate Zuführleitung am Boden des Polymerisationsreaktors.

Nach Beendigung der Zuläufe I bis IV wurde noch eineinhalb Stunden bei 95 °C nachpolymerisiert. Danach wurden der wässrigen Copolymerisatdispersion 0,78 kg einer 15 gew.-% wässrigen Ammoniumhydroxid-Lösung zugegeben und weitere 15 Minuten gerührt.

Nach Entspannung des Polymerisationsreaktors auf Atmosphärendruck wurden der wässrigen Copolymerisatdispersion während 2 Stunden über zwei separate Zuführleitungen am Kopf des Polymerisationsreaktors die Zuläufe V und VI zeitgleich beginnend parallel zudosiert. Anschließend kühlte man die wässrige Copolymerisatdispersion auf 60 °C ab und überführte den gesamten Reaktorinhalt über einen 400 µm Beutelfilter in einen Desodorierkessel. Der Filtrationsvorgang benötigte 10 Minuten. Danach wurde bei dieser Temperatur für 3 Stunden und unter weiterem Rühren 4 bar-Wasserdampf am Boden des Desodorierkessels eingeleitet, wobei der austretende Wasserdampf zur Abscheidung von flüchtigen Bestandteilen einem Kühler zugeführt wurde. Dabei mitgerissene wässrige Copolymerisatdispersion wurde abgetrennt und in den Desodorierkessel zurückgeführt. Anschließend wurde die wässrige Copolymerisatdispersion auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Menge des im Beutelfilter verbleibenden Siebkoagulats betrug 80 g (feucht). Der Polymerisatfeststoffgehalt betrug 55,5 Gew.-% und die Menge an Feinkoagulat betrug 105 ppm, jeweils bezogen auf die wässrige Copolymerisatdispersion. Die mittlere Teilchengröße wurde zu 140 nm bestimmt.

Zulauf I ist eine wässrige Lösung hergestellt aus:

16,70 kg	entionisiertem Wasser
0,52 kg	einer 25 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid
1,16 kg	einer 28 gew.-%igen wässrigen Lösung des Texapon® NSO

Zulauf II:

28,25 kg	Styrol
2,25 kg	Acrylsäure
0,57 kg	tert.-Dodecylmercaptan

Zulauf III:

18,53 kg	Butadien
----------	----------

Zulauf IV:

5,71 kg	einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat
---------	---

Zulauf V:

2,00 kg	einer 5 gew.-%igen wässrigen Lösung von tert.-Butylhydroperoxid
---------	---

Zulauf VI ist eine Reduktionsmittellösung hergestellt aus:

0,10 kg	Natriumbisulfit
0,07 kg	Aceton
1,09 kg	entionisiertes Wasser

Vergleichsbeispiel

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass Zulauf I über eine Zulaufleitung am Kopf und die Zuläufe II bis IV über eine gemeinsame Zulaufleitung am Boden des Polymerisationsreaktors zugeführt wurden.

Die erhaltene wässrige Copolymerisatdispersion wurde filtriert, wobei für den Filtrationsvorgang 30 Minuten benötigt wurden. Die Siebkoagulatmenge wurde zu 890 g (feucht) bestimmt. Die filtrierte wässrige Copolymerisatdispersion wies einen Polymeratfeststoffgehalt von 54,1 Gew.-% und eine Feinkoagulatmenge von 165 ppm, jeweils bezogen auf die wässrige Copolymerisatdispersion, auf. Die Teilchengröße wurde zu 134 nm bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer stabilen wässrigen Copolymerisatdispersion durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von
 - a) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen konjugierter aliphatischer Diene,
 - b) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen vinylaromatischer Verbindungen,
 - c) 0,1 bis 10 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren,
 - d) 0 bis 20 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Carbonsäurenitrile

sowie

 - e) 0 bis 20 Gew.-Teilen sich von Monomeren b) unterscheidenden copolymerisierbarer Verbindungen,

wobei die Gesamtmenge der ethylenisch ungesättigten Monomeren a) bis e) 100 Gew.-Teile beträgt, in Gegenwart von Wasser und 0,1 bis 5 Gew.-Teilen Emulgatoren, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, wobei als Emulgatoren

 - f) Schwefelsäurehalbester ethoxylierter Fettsäurealkohole und/oder
 - g) Salze von Estern und Halbestern von Alkylpolyoxyethylensulfosuccinaten

eingesetzt werden, wobei 15 bis 85 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Emulgatoren innerhalb der Zeit zugegeben werden, in der bis zu 40 % des Gesamtumsatzes der Monomeren a) bis e) erreicht ist, und wobei 1 bis 50 % der der Monomeren c) zugrundeliegenden Carbonsäuregruppen durch Zusatz von Base neutralisiert werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilneutralisation der Monomeren c) vor der Polymerisation erfolgt.

 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a) bis g) dem Polymerisationsreaktor während der Polymerisation über eine gemeinsame Zuführleitung zugeführt werden.
 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a) bis g) und wenigstens eine Teilmenge des Wassers während der Zufuhr mittels einer Mischvorrichtung zu einer Emulsion gemischt werden.
 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Mischvorrichtung wenigstens ein statischer, ein dynamischer Mischer und/oder eine Mischdüse verwendet wird.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Teilmenge der zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderlichen Base in die gemeinsame Zuführleitung eindosiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Teilmenge der zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderlichen Base in Strömungsrichtung vor der Mischvorrichtung in die gemeinsame Zuführleitung eindosiert wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation in Anwesenheit einer Polymersaat durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Teilmenge des Wassers und gegebenenfalls Teilmengen einer oder mehrerer der Komponenten a) bis g) sowie Teil- oder Gesamtmengen einer Polymersaat oder weiterer üblicher Zusatzstoffe im Polymerisationsreaktor vorgelegt werden und die Zufuhr der Restmengen dieser Komponenten nach Initiierung der radikalischen Polymerisation in die Flüssigphase des Reaktionsgemisches erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F257/02 C08F236/04 C08F212/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 910 534 A (WALDI JOACHIM ET AL) 8 June 1999 (1999-06-08) cited in the application the whole document	1
A	US 6 365 647 B1 (WESTERMAN IRA JOHN) 2 April 2002 (2002-04-02) claim 1	1,7
A	US 3 875 101 A (MACLEOD ALASTAIR CAMERON) 1 April 1975 (1975-04-01) column 3, lines 17-42	1
A	GB 1 498 128 A (BAYER AG) 18 January 1978 (1978-01-18) column 2, lines 36-62	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2004

Date of mailing of the international search report

14/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14873

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5910534	A	08-06-1999	DE AT CA DE EP ES JP	19628446 A1 207087 T 2210388 A1 59704934 D1 0819708 A1 2166028 T3 10067808 A		22-01-1998 15-11-2001 15-01-1998 22-11-2001 21-01-1998 01-04-2002 10-03-1998
US 6365647	B1	02-04-2002	US US US CA EP JP US US US	6184287 B1 2002103291 A1 2002049280 A1 2293170 A1 1024154 A2 2000212332 A 2003134944 A1 2003096891 A1 2002035180 A1		06-02-2001 01-08-2002 25-04-2002 26-07-2000 02-08-2000 02-08-2000 17-07-2003 22-05-2003 21-03-2002
US 3875101	A	01-04-1975	DE ES FI FR GB IT JP NL SE US	2161408 A1 397843 A1 54490 B 2117656 A5 1349586 A 945353 B 54006588 B 7116970 A ,B, 385912 B 3872037 A		22-06-1972 16-05-1975 31-08-1978 21-07-1972 03-04-1974 10-05-1973 29-03-1979 13-06-1972 26-07-1976 18-03-1975
GB 1498128	A	18-01-1978	DE BE BR CA ES FR IN IT JP JP JP NL	2429817 A1 830417 A1 7503910 A 1068028 A1 438735 A1 2275484 A1 143440 A1 1040631 B 1035189 C 51125177 A 55027567 B 7507271 A		15-01-1976 19-12-1975 06-07-1976 11-12-1979 16-09-1977 16-01-1976 26-11-1977 20-12-1979 26-02-1981 01-11-1976 22-07-1980 23-12-1975

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/14873

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F257/02 C08F236/04 C08F212/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 910 534 A (WALDI JOACHIM ET AL) 8. Juni 1999 (1999-06-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	US 6 365 647 B1 (WESTERMAN IRA JOHN) 2. April 2002 (2002-04-02) Anspruch 1	1, 7
A	US 3 875 101 A (MACLEOD ALASTAIR CAMERON) 1. April 1975 (1975-04-01) Spalte 3, Zeilen 17-42	1
A	GB 1 498 128 A (BAYER AG) 18. Januar 1978 (1978-01-18) Spalte 2, Zeilen 36-62	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

1. Juni 2004

14/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14873

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5910534	A	08-06-1999	DE	19628446 A1		22-01-1998
			AT	207087 T		15-11-2001
			CA	2210388 A1		15-01-1998
			DE	59704934 D1		22-11-2001
			EP	0819708 A1		21-01-1998
			ES	2166028 T3		01-04-2002
			JP	10067808 A		10-03-1998
US 6365647	B1	02-04-2002	US	6184287 B1		06-02-2001
			US	2002103291 A1		01-08-2002
			US	2002049280 A1		25-04-2002
			CA	2293170 A1		26-07-2000
			EP	1024154 A2		02-08-2000
			JP	2000212332 A		02-08-2000
			US	2003134944 A1		17-07-2003
			US	2003096891 A1		22-05-2003
			US	2002035180 A1		21-03-2002
US 3875101	A	01-04-1975	DE	2161408 A1		22-06-1972
			ES	397843 A1		16-05-1975
			FI	54490 B		31-08-1978
			FR	2117656 A5		21-07-1972
			GB	1349586 A		03-04-1974
			IT	945353 B		10-05-1973
			JP	54006588 B		29-03-1979
			NL	7116970 A ,B,		13-06-1972
			SE	385912 B		26-07-1976
			US	3872037 A		18-03-1975
GB 1498128	A	18-01-1978	DE	2429817 A1		15-01-1976
			BE	830417 A1		19-12-1975
			BR	7503910 A		06-07-1976
			CA	1068028 A1		11-12-1979
			ES	438735 A1		16-09-1977
			FR	2275484 A1		16-01-1976
			IN	143440 A1		26-11-1977
			IT	1040631 B		20-12-1979
			JP	1035189 C		26-02-1981
			JP	51125177 A		01-11-1976
			JP	55027567 B		22-07-1980
			NL	7507271 A		23-12-1975